



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 215 458 A5

3(51) A 01 N 43/08
A 01 N 43/64

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP A 01 N / 260 849 0	(22)	13.03.84	(44)	14.11.84
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	siehe (73)
(72)	Janssen, Bernd, Dr.; Meyer, Norbert, Dr.; Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.; Ammermann, Eberhard, Dr., DE
(73)	BASF Aktiengesellschaft, D - 6700 Ludwigshafen, DE

(54)	Fungizide Mittel
------	------------------

(57) Die Erfindung betrifft fungizide Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und ein Azolylmethylcycloalkan der Formel I, in der A und B Wasserstoff, Alkyl das gegebenenfalls substituiert sein kann, Naphthyl, Heteroaryl, Biphenyl oder Phenyl bedeuten, wobei der Phenylrest substituiert sein kann, D und E Wasserstoff oder Halogen bedeuten Z CH oder N bedeutet, m 1, 2, 3, 4 und n 0, 1, 2 sein kann, oder dessen pflanzenverträgliches Säureadditionssalz oder Metallkomplex. Formel I

Fungizide MittelAnwendungsgebiet der Erfindung

- Die neuen Fungizide können in der Landwirtschaft und im Holzschutz als
- 05 Pilzbekämpfungsmittel angewendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

- Es ist bekannt, Azolverbindungen, z. B. Azolymethylcarbinole oder Azolymethylketone (DE-24 31 407, FR-22 49 616) als Fungizide zu verwenden.
- 10 Ihre Wirkung ist jedoch unbefriedigend.

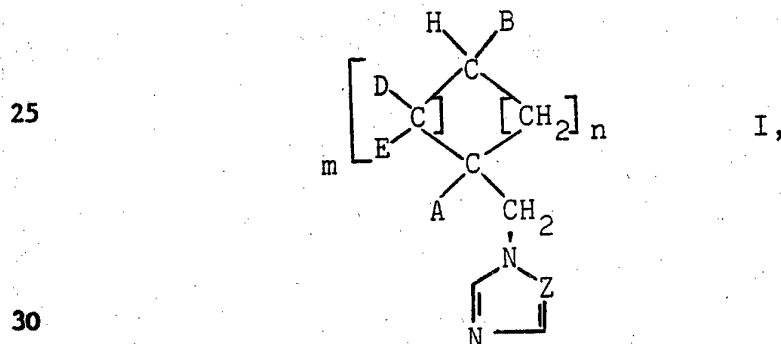
Ziel der Erfindung

- Ziel der Erfindung ist die Entwicklung von fungiziden Mitteln mit verbesserter Wirksamkeit bei Pilzen, wobei jedoch Nutzpflanzen nicht geschädigt
- 15 werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue chemische Verbindungen mit fungizider Wirksamkeit bereitzustellen.
- 20

Es wurde gefunden, daß Azolymethylcycloalkane der Formel I



in der

- A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen, das ggf. durch Fluor substituiert sein
- 35 kann, Naphthyl, Heteroaryl, Biphenyl oder Phenyl bedeuten, wobei der Phenylrest durch Halogen, Nitro, Alkyl, Alkoxy oder Halogenalkyl mit jeweils 1 - 4 C-Atomen, Phenoxy oder den Phenylsulfenylrest substituiert sein kann,

- D und E gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen bedeuten
- 40

Z CH oder N bedeutet

m 1, 2, 3, 4 und

n 0, 1, 2 sein kann,

Sws/Kl

13.MI.1984-150849

sowie deren pflanzenverträgliche Säureadditionssalze und Metallkomplexe gute fungizide Wirkungen haben.

- Die neuen Verbindungen der Formel I enthalten chirale Zentren und werden
- 05 im allgemeinen in Form von Racematen erhalten. Während sich die neuen Azolylmethylcyclopropane der Formel I ($m = 1$, $n = 0$; B verschieden von H) einfach diastereoselektiv synthetisieren lassen, erhält man im allgemeinen Gemische aus erythro- und threo-Formen. In diesem Fall lassen sich die beiden Diastereomeren bei den neuen Verbindungen beispielsweise durch
- 10 Löslichkeitsunterschiede oder durch Säulenchromatographie trennen und in reiner Form isolieren. Aus den einheitlichen Diastereomerenpaaren kann man mit bekannten Methoden einheitliche Enantiomere erhalten. Sowohl die Enantiomeren, die Diastereomerenpaare als auch ihre Gemische (Racemate) werden von der vorliegenden Erfindung umfaßt. Als fungizide Mittel kann
- 15 man sowohl die Racemate, die Diastereomeren oder die Enantiomeren als auch deren Gemische verwenden.

- A und B bedeuten beispielsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sek. Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl,
- 20 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, p-Biphenyl, Phenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 4-Chlorphenyl, 4-Fluorphenyl, 4-Bromphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, 3,4-Dichlorphenyl, 3,5-Dichlorphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 3-Chlor-4-methylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 3-Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 3,4-Dimethoxyphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-tert.-Butoxyphenyl,
- 25 4-Methylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-tert.-Butylphenyl, 4-Phenoxyphenyl, 3-Phenoxyphenyl, 3-Nitrophenyl, 4-Nitrophenyl, 3-Trifluormethylphenyl, 4-Trifluormethylphenyl, 4-Phenylsulfenylphenyl, Heteroaryl, z.B. 3-Furanyl, 2-Furanyl, 3-Thienyl, 2-Thienyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl,

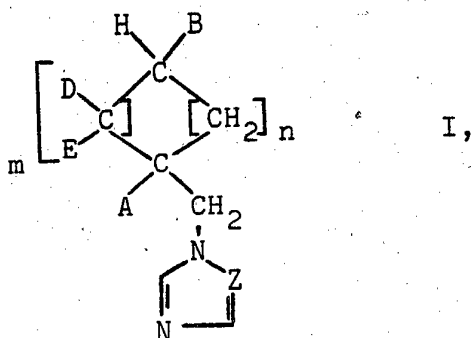
30

D und E bedeuten beispielsweise Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom.

- Säureadditionssalze sind beispielsweise die Hydrochloride, Bromide, Sulfate, Nitrate, Phosphate, Oxalate oder Dodecyl-benzolsulfonate. Die Wirk-
- 35 samkeit der Salze geht auf das Kation zurück, so daß die Wahl des Anions an sich beliebig ist. Aus praktischen Gründen werden nichtphytotoxische Anionen verwendet. Die Salze werden hergestellt durch Umsetzung der Azolylmethylcycloalkane mit den entsprechenden Säuren. Metallkomplexe sind Komplexe der Verbindungen der Formel I

40

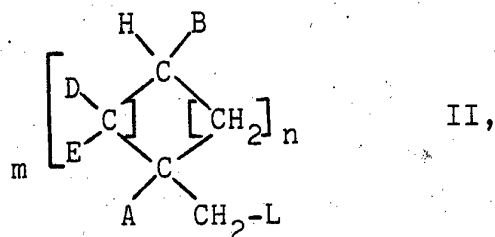
05



10 in der A, B, D, E, m und n die oben angegebene Bedeutung haben mit einem Metallsalz beispielsweise einem Salz von Kupfer, Zink, Zinn, Mangan, Eisen, Kobalt oder Nickel, mit einer anorganischen Säure, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Bromwasserstoffsäure. Die Metallkom-
 15 plexe werden hergestellt durch Umsetzung der Azolymethylcycloalkane mit den entsprechenden Metallsalzen.

Die neuen Verbindungen der Formel I lassen sich herstellen, indem man ein Cycloalkan der Formel II

20

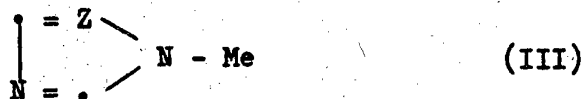


25

worin A, B, D, E, m und n die oben angegebene Bedeutung haben und L eine nucleophil substituierbare Abgangsgruppe wie Chlor, Brom, Methyl-, Tri-
 30 fluormethyl-, 2,2,2-Trifluorethyl-, Nonafluorbutyl-, 4-Methylphenyl-, 4-Bromphenyl-, 4-Nitrophenyl- oder Phenylsulfonyloxy bedeutet,

a) mit einem Azol der Formel III

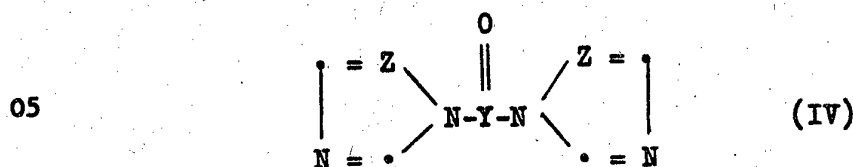
35



in der Me ein Wasserstoffatom oder vorzugsweise ein Metallatom wie Natrium oder Kalium darstellt, umsetzt, oder

40

- b) wenn L eine Hydroxygruppe bedeutet, mit einer Verbindung der Formel IV



in der Y ein Kohlenstoff- oder ein Schwefelatom bedeutet, umgesetzt.

10

Das Verfahren a) wobei Me ein Metallatom bedeutet, wird bevorzugt.

- Die Reaktion a) wobei Me ein Wasserstoffatom bedeutet, erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, gegebenenfalls unter Zusatz einer anorganischen oder organischen Base und gegebenenfalls unter Zusatz eines Reaktionsbeschleunigers bei Temperaturen zwischen 10 und 120°C. Zu den bevorzugten Lösungs- und Verdünnungsmitteln gehören Ketone wie Aceton, Methylethylketon oder Cyclohexanon, Nitrile wie Acetonitril, Ester wie Essigsäureethylester, Ether wie Diethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Amide wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon, ferner Sulfolan oder entsprechende Gemische.
- 20

- Geeignete Basen, die gegebenenfalls auch als säurebindende Mittel bei der Reaktion verwendet werden können, sind beispielsweise Alkalihydroxide wie Lithium-, Natrium- oder Kaliumhydroxid; Alkalicarbonate wie Natrium- oder Kaliumcarbonat oder Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat oder Überschüsse an 1,2,4-Triazol, Imidazol, Pyridin oder 4-Dimethylaminopyridin. Es können aber auch andere übliche Basen verwendet werden.
- 25

30

- Als Reaktionsbeschleuniger kommen vorzugsweise Metallhalogenide wie Natriumiodid oder Kaliumiodid, quaternäre Ammoniumsalze wie Tetrabutylammoniumchlorid, -bromid oder -iodid, Benzyl-triethylammoniumchlorid oder -bromid oder Kronenether wie 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6, Dibenzo-18-Krone-6 oder Dicyclohexano-18-Krone-6 in Frage.
- 35

Die Umsetzungen werden im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 10 und 120°C, drucklos oder unter Druck, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt.

40

Die Reaktion a) wobei Me ein Metallatom bedeutet erfolgt gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels und gegebenenfalls unter Zusatz einer starken anorganischen oder organischen Base und gege-

benenfalls unter Zusatz eines der oben genannten Reaktionsbeschleuniger bei Temperaturen zwischen -10 und $+120^{\circ}\text{C}$. Zu den bevorzugten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln gehören Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Hexamethyl-
05 -phosphortriamid, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und schließlich Sulfolan.

Geeignete Basen, die gegebenenfalls auch als säurebindende Mittel bei der Reaktion verwendet werden können, sind beispielsweise Alkalihydride wie
10 Lithium-, Natrium- und Kaliumhydrid, Alkaliamide wie Natrium- und Kaliumamid, ferner Natrium- oder Kalium-tert.-butoxid, Lithium-, Natrium- oder Kalium-Triphenylmethyl und Naphthalin-Lithium, -Natrium oder -Kalium.

Für die Reaktion b) kommen als Verdünnungsmittel polare organische
15 Lösungsmittel wie Nitrile, z.B. Acetonitril, Sulfoxide, z.B. Dimethylsulfoxid, Formamide, z.B. Dimethylformamid, Ketone, z.B. Aceton, Ether, z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran und insbesondere Chlorkohlenwasserstoffe, z.B. Methylenchlorid und Chloroform in Frage.

20 Man arbeitet im allgemeinen zwischen 0 und 100°C , vorzugsweise bei 20 bis 80°C . Bei Anwesenheit eines Lösungsmittels wird zweckmäßig beim Siedepunkt des jeweiligen Lösungsmittels gearbeitet.

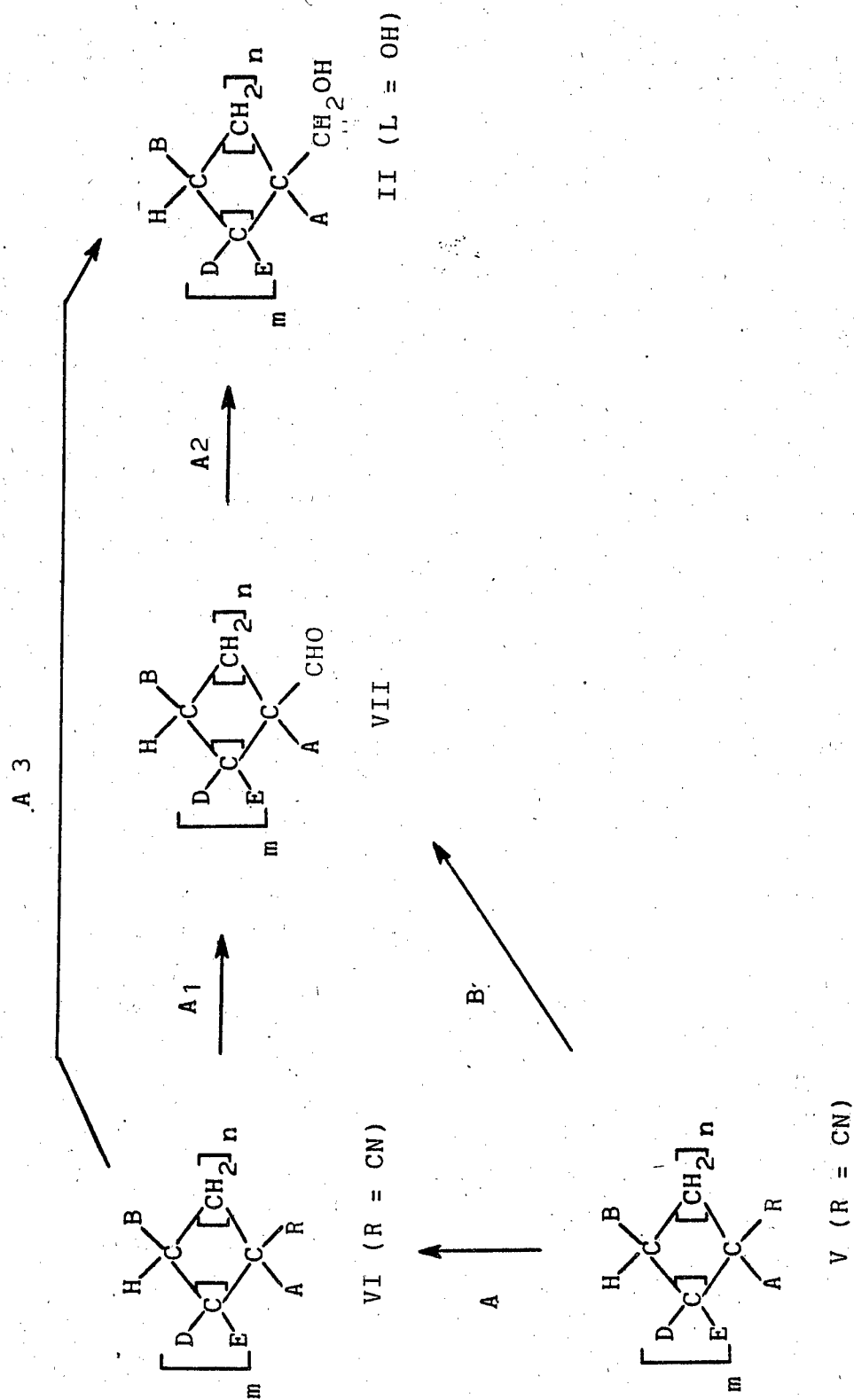
Bei der Durchführung des Verfahrens b) setzt man auf 1 Mol der Verbindung
25 der Formel II ($L = \text{OH}$), etwa 1 Mol Carbonyl-bis-1,2,4-triazol-(1) bzw. -imidazol-(1) oder vorzugsweise etwa 1 Mol Sulfonyl-bis-1,2,4-triazol-(1) bzw. -imidazol-(1) ein oder erzeugt Sulfonyl-bis-1,2,4-triazol-(1) bzw. -imidazol-(1) in situ (in der Reaktionsmischung).

30 Die so erhaltenen Verbindungen der Formel I werden nach üblichen Methoden isoliert, gegebenenfalls gereinigt und gegebenenfalls mit Säuren (oder Metallsalzen) zu Salzen (oder zu Metall-Komplexen) umgesetzt.

Die Verbindungen der Formel II, in denen L eine nucleophil substituierbare Abgangsgruppe darstellt, lassen sich nach bekannten Synthesemethoden
35 aus den Verbindungen der Formel II ($L = \text{OH}$) durch Umsetzung mit Halogenidüberträgern wie Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Thionylchlorid, Thionylbromid, Acetylbromid, Phosphortribromid oder dem Triphenylphosphin-Brom-Komplex oder Sulfonsäurechloriden wie Methan- Trifluormethan-,
40 2,2,2-Trifluorethan-, Nonafluorbutan-, 4-Methylbenzol-, 4-Brombenzol, 4-Nitrobenzol- oder Benzolsulfonsäurechlorid, ggf. in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und ggf. in Anwesenheit einer organischen oder anorganischen Base, wobei diese auch gleichzeitig Lösungsmittel sein kann, herstellen. (Vgl. z.B. Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen

Chemie Bd. 5/3, Stuttgart 1964, S. 760 ff.; Bd. 5/4, Stuttgart 1960, S. 354 ff.; Bd. 9, Stuttgart 1955, S. 388, 663; J. org. Chem. 35, 3195 (1970)).

- 05 Hydroxymethylcycloalkane der Formel II ($L = OH$) erhält man nach folgendem Schema:



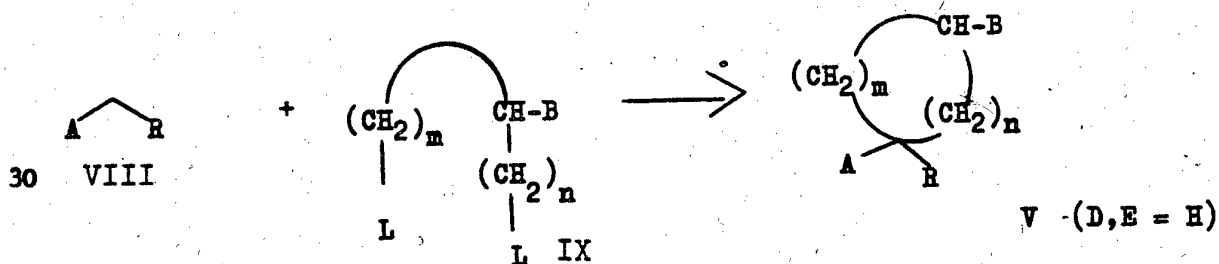
Verfahren A

- Nitrile der Formel V ($R = CN$) lassen sich sauer oder alkalisch bei Temperaturen zwischen 20 und 120°C in Gegenwart eines Lösungsmittels zu den entsprechenden Carbonsäurederivaten VI ($R \neq CN$ z.B. $R = COOH$) solvolysieren, die durch Reduktion mit einem komplexen Hydrid, z. B. Lithiumaluminiumhydrid oder Natriumborhydrid - im Falle eines Anhydrids - oder mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators drucklos oder unter Druck mehrstufig (Verfahren C1, C2) oder einstufig (Verfahren C3) nach allgemein bekannten Methoden in die Alkohole II ($L = OH$) überführt werden.

Verfahren B

- Alternativ wird aus dem Nitril V ($R = CN$) durch Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid (vgl. z. B. E. Winterfeldt, Synthesis 1975, 617) der Aldehyd VII ($R = CHO$) hergestellt, der mit einem komplexen Hydrid, z. B. Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid oder mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators (vgl. C2) weiterreduziert wird zum Alkohol der Formel II ($R = OH$).

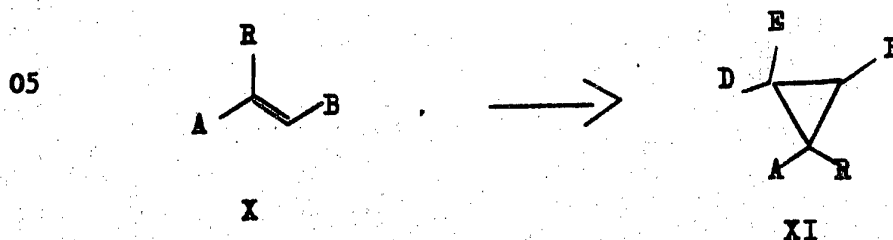
- Die Cycloalkylcarbonsäurederivate der allgemeinen Formel V, in denen D und E Wasserstoff bedeuten, werden z.B. nach üblichen Methoden der organischen Synthese hergestellt durch Bisalkylierung eines Carbonsäurederivates der Formel VIII mit einer bifunktionellen Verbindung der Formel IX, in der L eine nucleophil substituierbare Abgangsgruppe ist.



- Diese Reaktion wird bevorzugt unter Phasen-Transfer-Bedingungen durchgeführt (vgl. z. B. Roczn. Chem. 40, 1647 (1966), Przen. Chem 46, 393 (1967)), ist jedoch auch in Gegenwart einer starken Base, z. B. eines Metallhydrids oder -amids, möglich (vgl. z. B. J. Am. Chem. Soc. 69, 2902 (1947)).

- 40 Cyclopropyllderivate der Formel XI, in der A und B die oben angegebene Bedeutung haben und R eine Nitrilgruppe, Estergruppe oder eine gegebenenfalls acetalisierte Aldehydgruppe bedeutet und D und E Wasserstoff sind, lassen sich außerdem bevorzugt durch Cyclopropanierung α, β -ungesättig-

ter Nitrile, Carbonsäurederivate oder Aldehydderivate der Formel X erhalten, in der A, B und R die oben angegebene Bedeutung haben.



- 10 Für diese Reaktion eignen sich besonders Trimethylsulfoxoniumsalze, die in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart einer starken Base, z.B. eines Alkalialkoholates wie Kalium-tert.-butanolat, mit dem α,β -ungesättigten Carbonsäurederivat X umgesetzt werden. Geht man dabei von stereochemisch einheitlichen Olefinen X aus, so erhält man die Cyclopropane
- 15 diastereomerenrein. (Vgl. z. B. H. König et. al., Z. Naturforsch. 18 [b], 976 (1976), Chem. Ber. 98, 3721 (1965)). Weitere Verfahren zur Herstellung von substituierten Cyclopropanen durch intramolekulare Reaktion oder durch Umsetzung von Olefinen mit Methylengruppenübertragungsreagenzien wie Diazomethan oder nach Simmons-Smith sind beschrieben. (Vgl. z.B.
- 20 D. Wendisch in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen Chemie, Stuttgart 1971, Bd. 4/3, S. 32 - 148).

- Cyclopropylderivate der Formel XI, in der A und B die oben angegebene Bedeutung haben und R eine Nitril-, Ester- oder eine gegebenenfalls
- 25 acetalisierte Aldehydgruppe bedeutet und D und E unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen - mit Ausnahme D und E gleich Wasserstoff - bedeuten, erhält man durch Umsetzung der α,β -ungesättigten Carbonsäurederivate X mit Mono- oder Dihalogen-carbenen, die in der Regel nach klassischen Verfahren (vgl. z. B. Houben-Weyl-Müller, Methoden der organischen
- 30 Chemie, Stuttgart 1971, Bd. 4/3, S. 150 ff.) oder durch eine phasen-transfer-katalysierte Reaktion (vgl. z.B. Liebigs Ann. 758, 148 (1972); Synth. Commun. 3, 305 (1973); Tetrahedron 33, 363 (1977)) in situ erzeugt werden.
- 35 Die folgenden Beispiele und Vorschriften erläutern die Herstellung der neuen Verbindungen und ihrer Vorprodukte.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

1-(4-Chlorphenyl)-1-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-cyclobutan (Verbindung 1)

05

0,66 g Natriumhydrid (80 %ige (Gew.%) Dispersion in Mineralöl) dispergiert in 15 ml N,N-Dimethylformamid wurden bei Raumtemperatur unter einer Stickstoffatmosphäre mit 4,1 g 1,2,4-Triazol in 15 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Nach 30minütigem Rühren wurden 5,1 g Methansul-

- 10 fonsäure-[1-(4-chlorphenylcyclobutyl)]-1-methylester in 15 ml N,N-Dimethylformamid zugetropft. Man ließ 24 Stunden bei Raumtemperatur (20°C) und 12 Stunden bei 100°C rühren, hydrolysierte dann mit Wasser, extrahierte mit Essigester und chromatographierte das Rohprodukt an Kieselgel mit Essigester als Elutionsmittel. Dabei fielen 2,6 g 1-(4-Chlorphenyl)-
15 -1-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-cyclobutan an. Schmp. 124 - 125°C.

Herstellung der Vorprodukte

- 20 Zu 7,68 g Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml absolutem Tetrahydrofuran wurden bei Raumtemperatur unter Stickstoff als Schutzgas 15,6 g (1-(4-Chlorphenylcyclobutyl)-1-carbonsäure gelöst in 80 ml absolutem Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wurde 2 Stunden unter Rühren und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann mit Eiswasser hydrolysiert, mit 10 %iger Schwefelsäure angesäuert und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trock-
- 25 nen und Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man 11,5 g 1-(4-Chlorphenyl)-1-hydroxymethylcyclobutan. Schmp. 53 - 54°C.

- 11,4 g 1-(4-Chlorphenyl)-1-hydroxymethylcyclobutan wurden unter Feuchtigkeitsanschluß in 105 ml Pyridin gelöst und bei 0 - 5°C tropfenweise mit 7,8 g Methansulfonsäurechlorid versetzt. Nach zweistündigem Rühren bei
30 dieser Temperatur goß man die Suspension in Eiswasser, extrahierte mit Methylenchlorid, wusch die vereinigten organischen Phasen mit Wasser und kristallisierte nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels aus Cyclohexan um. Man erhielt 5,1 g Methansulfonsäure-[1-(chlorphenylcyclobutyl)]-
-1-methylester. Schmp. 66 - 70°C.

35

Beispiel 2

1-(4-Chlorphenyl)-1-(imidazol-1-yl-methyl)-2-(4-biphenyl)-cyclopropan-Hydrochlorid (Verbindung 38)

- 40 Zu 16,5 g 1-(4-Chlorphenyl)-1-hydroxymethyl-2-(4-biphenyl-yl)-cyclopropan und 8,6 ml Triethylamin in 150 ml Methylenchlorid wurden bei 20°C 4,8 ml Methansulfonsäurechlorid in 15 ml Methylenchlorid getropft. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde mit verdünnter Natriumbicarbonat-

-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Methylenchlorid im Vakuum abdestilliert.

- Der feste Rückstand wurde in 50 ml Dimethylsulfoxid aufgenommen, mit 1 g
- 05 Kaliumjodid versetzt und bei Raumtemperatur unter Stickstoff zu einer Lösung getropft, die zuvor aus 4,1 g Imidazol mit 2,4 g Natriumhydrid (80 %ige Dispersion in Mineralöl) in 150 ml Dimethylformamid bei 15°C
- 10 die Reaktionslösung in Wasser ein, extrahierte mit Methylenchlorid, wusch die organische Phase mit Wasser und trocknete sie über Magnesiumsulfat. Nach Abdampfen des Lösemittels blieb ein Sirup zurück, der in warmem Aceton aufgenommen und mit einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Diisopropylether versetzt wurde. Dabei kristallisierten 14,5 g
- 15 als Monohydrochlorid aus. Schmelzpunkt 212 - 214°C.

Herstellung der Vorprodukte

- a) 48 g 4-Phenyl-benzaldehyd und 39,9 g 4-Chlor-benzylcyanid wurden mit
- 20 3 g Natriummethylat in 400 ml Ethanol 1 Stunde bei 30°C gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig Isopropanol und danach mit Petrolether gewaschen. Man erhielt 82,5 g reines Z-1-(4-Chlorphenyl)-2-(4-biphenyl)-acrylsäurenitril vom Schmelzpunkt 194 - 198°C.
- 25 b) In eine Lösung von 80 g 1-(4-Chlorphenyl)-2-(4-biphenyl)-acrylsäurenitril und 80 g Trimethylsulfoxoniumjodid in 750 ml Dimethylsulfoxid wurden unter Kühlung bei 15°C und unter Stickstoff 34 g Kalium-
- 30 -tert.-butylat portionsweise eingetragen. Man ließ 1 Stunde bei Raumtemperatur nachrühren, goß dann auf Wasser, extrahierte mit Methylenchlorid, wusch die organische Phase mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und dampft das Lösemittel im Vakuum ab. Der Rückstand wurde in warmem Ethanol aufgenommen. Daraus kristallisierten 78,6 g
- 35 1-(4-Chlorphenyl)-2-(4-biphenyl)-cyclopropylcyanid vom Schmelzpunkt 129 - 131°C aus.
- c) 75 g 1-(4-Chlorphenyl)-2-(4-biphenyl)-cyclopropylcyanid wurden in einem Gemisch aus 500 ml Diethylether und 100 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und unter Stickstoff bei 0 - 4°C tropfenweise mit 300 ml
- 40 Diisobutylaluminiumhydrid-Lösung (1,2 molar in Toluol) versetzt. Man ließ 1,5 Stunden bei Raumtemperatur rühren, goß dann auf 2 l 10 %ige wäßrige Weinsäurelösung, setzte weitere 2 l Diethylether zu, trennte die organische Phase ab, wusch mit Wasser nach und trocknete über

Magnesiumsulfat. Beim Einkonzentrieren der Lösung, bildete sich ein Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser, Ethanol und wenig Petrol-
ether nachgewaschen wurde. Umkristallisieren aus Methanol ergab 73 g
1-(4-Chlorphenyl)-2-(4-biphenylyl)-cyclopropylcarbaldehyd vom Schmelz-
punkt 188 - 190°C.

05

- d) 73 g 1-(4-Chlorphenyl)-2-(4-biphenylyl)-cyclopropylcarbaldehyd wurden
in einem Gemisch aus 1 l Ethanol, 1 l Methanol sowie 1 l Methylen-
chlorid 2 Stunden mit 6 g Natriumborhydrid gerührt. Danach wurde das
Lösemittel im Vakuum abgedampft, der Rückstand in Methylenchlorid
aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet
und die Lösung zur Trockne eingedampft. Umkristallisieren des Rück-
standes aus Toluol erbrachte 68 g 1-(4-Chlorphenyl)-1-hydroxymethyl)-
-2-(4-biphenylyl)-cyclopropan vom Schmelzpunkt 168 - 170°C.

10

15

In entsprechender Weise wurden die in der folgenden Tabelle aufgeführ-
ten Verbindungen hergestellt, bei denen ein Schmelzpunkt angegeben
ist. Die anderen Verbindungen können in entsprechender Weise herge-
stellt werden.

20

Tabelle 1 (D, E = H)

Verbindung Nr.	A	B	m	n	Z	Fp. [°C]
2	C ₆ H ₅	H	1	0	N	31-34
3	4-Cl-C ₆ H ₄	H	1	0	N . HCl	145-153
4	4-Cl-C ₆ H ₄	H	1	0	CH . HCl	199-204
1	4-Cl-C ₆ H ₄	H	2	0	N	124-125
5	4-Cl-C ₆ H ₄	H	2	0	CH	102-103
6	4-Cl-C ₆ H ₄	H	3	0	N	
7	4-Cl-C ₆ H ₄	H	3	0	CH	
8	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	2	0	N	
9	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	2	0	CH	
10	4-Cl-C ₆ H ₄	H	2	2	N	90-92
11	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CH ₃	2	1	N	
12	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₂ H ₅	2	1	N	
13	4-Cl-C ₆ H ₄	n-C ₃ H ₇	2	1	N	
14	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	n-C ₃ H ₇	2	1	N	
15	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	n-C ₄ H ₉	2	1	N	
16	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	n-C ₄ H ₉	2	1	CH	
17	4-Cl-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	1	0	CH . HCl	228-234
18	4-Cl-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	1	0	N . HCl	207-213
19	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1	0	CH . HCl	221-228

Verbindung Nr.	A	B	m	n	Z	Fp. [°C]
20	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1	0	N · HCl	163-168
21	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	CH	86-88
22	4-Cl-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	N	86-88
23	3,4(OCH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	1	0	N	117
24	3,4(OCH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	1	0	CH	121
25	3,4(OCH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	N	118-120
26	3,4(OCH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	CH · HCl	92-116
27	4-Cl-C ₆ H ₄	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	1	0	CH · HCl	219-226
28	4-Cl-C ₆ H ₄	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	1	0	N · HCl	126-128
29	4-Br-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	1	0	CH · HCl	159-162
30	4-Br-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	1	0	N · HCl	195-200
31	4-Cl-C ₆ H ₄	3-(C ₆ H ₅ -O)-C ₆ H ₄	1	0	CH · HCl	220-225
32	4-Cl-C ₆ H ₄	3-(C ₆ H ₅ -O)-C ₆ H ₄	1	0	N · HCl	168-171
33	1-C ₁₀ H ₇	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	CH · (CO ₂ H) ₂	185-188
34	1-C ₁₀ H ₇	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	N · HCl	168-170
35	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	N	94-96
36	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	CH	56-57,5
37	4-Cl-C ₆ H ₄	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	1	0	N · HCl	174-180
38	4-Cl-C ₆ H ₄	4-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄	1	0	CH · HCl	212-214
39	4-Cl-C ₆ H ₄	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	1	0	N · HCl	135-140
40	4-Cl-C ₆ H ₄	4-C(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₄	1	0	CH	98-99
41	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	N · HCl	160-175
42	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	CH	84-86

Verbindung Nr.	A	B	m	n	z	Fp. [°C]
43	4-Cl-C ₆ H ₄	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	1	0	CH · HCl	210-215
44	4-Cl-C ₆ H ₄	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	1	0	N · HCl	145-154
45	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	1	0	CH · HCl	258-269
46	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Cl-C ₆ H ₄	1	0	N · HCl	177-180
47	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	1	0	CH · HCl	246-256
48	C ₆ H ₅	2-Cl-C ₆ H ₄	1	0	N · HCl	183-189
49	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	2	1	N · NCl	163-168
50	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	2	1	CH · HCl	198-200
51	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	2	2	N	
52	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	2	2	CH	
53	4-Cl-C ₆ H ₄	n-C ₃ H ₇	4	1	N	
54	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	n-C ₃ H ₇	4	1	N	
55	3-Furanyl	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	N	
56	3-Furanyl	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	CH	
57	3-Thienyl	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	N	81
58	3-Thienyl	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	CH	81
59	3-Thienyl	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	CH.1/2 CuCl ₂	121 Zers.
60	3-Pyridyl	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	N	
61	3-Pyridyl	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	CH	
62	4-Br-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	N · HCl	205-208
63	4-Br-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄	1	0	CH	81
64	4-Cl-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	1	0	N	84- 92
65	4-Cl-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	1	0	CH	81

Verbindung Nr.	A	B	m	n	Z	Fp. [°C]
66	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1	0	N · HCl	164-170
67	4-Br-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	1	0	CH	
68	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Thienyl	1	0	N · HCl	165-185
69	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Thienyl	1	0	CH · HCl	223-226
70	4-Cl-C ₆ H ₄	3-Thienyl	1	0	N	
71	4-Cl-C ₆ H ₄	3-Thienyl	1	0	CH	
72	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	2-Furanyl	1	0	N · HCl	155-165
73	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	2-Furanyl	1	0	CH · HCl	229-239
74	4-Cl-C ₆ H ₄	4-(S-C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄	1	0	N	
75	4-Cl-C ₆ H ₄	4-(S-C ₆ H ₅)-C ₆ H ₄	1	0	CH	
76	4-Cl-C ₆ H ₄	3-Cl-C ₆ H ₄	1	0	N · HCl	152-158
77	4-Cl-C ₆ H ₄	3-Cl-C ₆ H ₄	1	0	CH · HCl	210-220
78	4-Cl-C ₆ H ₄	CF ₃	1	0	N	
79	4-Cl-C ₆ H ₄	CF ₃	1	0	CH	
80	4-Cl-C ₆ H ₄	C(CH ₃) ₃	1	0	N · HCl	188-192
81	4-Cl-C ₆ H ₄	C(CH ₃) ₃	1	0	CH · HCl	246-250
82	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	1	0	N	
83	4-Cl-C ₆ H ₄	CH ₃	1	0	CH	
96	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Furanyl	1	0	CH · HCl	211-215
97	4-Cl-C ₆ H ₄	2-Furanyl	1	0	N · HCl	135-145

Tabelle 2

Verbindung Nr.	A	B	D	E	m	n	Z	Fp. [°C]
84	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₅	Cl	Cl	1	0	N	
85	C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₅	Cl	Cl	1	0	CH	
86	4-Cl-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Cl	Cl	1	0	N	
87	4-Cl-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Cl	Cl	1	0	CH	
88	4-Cl-C ₆ H ₄	H	F	F	1	0	N	
89	4-Cl-C ₆ H ₄	H	F	F	1	0	CH	
90	4-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	1	0	N	
91	4-Cl-C ₆ H ₄	H	Cl	Cl	1	0	CH	
92	C ₆ H ₅	H	F	F	1	0	N	
93	C ₆ H ₅	H	F	F	1	0	CH	
94	C ₆ H ₅	H	Cl	Cl	1	0	N	
95	C ₆ H ₅	H	Cl	Cl	1	0	CH	
98	H	C ₆ H ₅	Cl	Cl	1	0	N · HCl	140-144
99	H	4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	Cl	1	0	N · HCl	161-168
100	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	1	0	CH · HCl	194-197
101	4-F-C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	H	1	0	N · HCl	170-179

Die neuen Verbindungen und ihre Salze und Metallkomplexverbindungen zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und
05 können als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besonders interessant sind die fungiziden Verbindungen für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen oder ihren Samen, insbesondere Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Baumwolle,
10 Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Obst und Zierpflanzen im Gartenbau, sowie Gemüse - wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse -.

Die neuen Verbindungen sind insbesondere geeignet zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

15

Erysiphe graminis (echter Mehltau) in Getreide,
Erysiphe cichoracearum an Kürbisgewächsen,
Podosphaera leucotricha an Äpfeln,
Uncinula necator an Reben,

20

Puccinia-Arten an Getreide,
Rhizoctonia solani an Baumwolle,
Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr,
Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln,
Septoria nodorum an Weizen,

25

Botrytis cinerea (Grauschimmel) an Erdbeeren, Reben,
Cercospora musae an Bananen
Pseudocercospora herpotrichoides an Weizen, Gerste
Pyricularia oryzae an Reis
Hemileia vastatrix an Kaffee.

30

Die Verbindungen werden angewendet, indem man die Pflanzen mit den Wirkstoffen besprüht oder bestäubt oder die Samen der Pflanzen mit den Wirkstoffen behandelt. Die Anwendung erfolgt vor oder nach der Infektion der Pflanzen oder Samen durch die Pilze.

35

Die neuen Substanzen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollen in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der wirksamen Substanz gewährleisten. Die Formulierungen werden in
40 bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle der Benutzung

von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Frage: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol, Benzol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle, z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel, wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen - Fettalkohol - Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel, wie Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.% Wirkstoff.

15

Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,1 und 3 kg Wirkstoff oder mehr je ha.

Die neuen Verbindungen können auch im Materialschutz eingesetzt werden. So lassen sich mit den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise folgende holz- und anstrichverfärbende Pilze, Moderfäulepilze und holzerstörende Pilze bekämpfen: *Pullularia* (*Aureobasidium*) *pullulans*, *Sclerophoma pityophila*, *Ceratocystis spec.*, *Paecilomyces variotii*, *Hormiscium spec.*, *Stemphylium spec.*, *Phoma violacea*, *Cladosporium herbarum*, *Trichoderma viride*, *Chaetomium globosum*, *Humicola grisea*, *Merulius lacrimans*, *Coniophora puteana*, *Lentinus lepideus*, *Lenzites trabea*, *Polystictus versicolor*, *Stereum hirsutum*, *Fomes annosus*.

Die neuen Wirkstoffe können im Materialschutz in Zubereitungen, wie Lösungen, Emulsionen, Pasten und Öldispersionen, angewendet werden. Die Zubereitungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.% Wirkstoff, vorzugsweise 0,25 bis 50 %. Die Aufwandmengen betragen je nach Art des gewünschten Effektes 0,5 bis 8 g Wirkstoff je m² zu schützender Holzoberfläche bzw. 50 bis 4000 g Wirkstoff/m³ Holz. Anstrichfarben enthalten 0,5 bis 5 Gew.% Wirkstoff. Zum Schutz von Holzwerkstoffen werden die Wirkstoffe als Emulsion oder im Untermischverfahren dem Klebstoff in Mengen von 2 bis 6 Gew.% zugesetzt. Die Anwendung der Wirkstoffe erfolgt durch Streichen, Spritzen, Sprühen, Tauchen oder Druckimprägnierungs- oder Diffusionsverfahren. Zur Herstellung wasserabweisender Imprägnieranstriche können den öligen Holzschutzmitteln sog. "water repellents" zugesetzt werden. Geeignete Substanzen sind beispielsweise Zinkstearat, Aluminiumstearat, Wachse. Ferner können zur Erzielung von Farbeffekten

anorganische oder organische Pigmente in die Formulierungen eingearbeitet werden.

05 Die Mittel bzw. die daraus hergestellten gebrauchsfertigen Zubereitungen, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Stäube, Pasten oder Granulate werden in bekannter Weise angewendet, beispielsweise durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen, Beizen oder Gießen.

10 I. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 2 werden in 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablaue und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.

15 II. 3 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 6 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew.% des Wirkstoffs enthält.

20 III. 30 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 18 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter
25 Haftfähigkeit.

IV. 40 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 19 werden mit 10 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält
30 eine stabile wäßrige Dispersion. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.

V. 20 Teile der Verbindung des Beispiel 21 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykol-
35 ether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensats und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

VI. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 17 mit
40 10 Gewichtsteilen N-Methyl-alpha-pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

- VII. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 18 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 10 VIII. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 21 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 15 IX. 10 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 24, 20 Gewichtsteile Polyoxyethylensorbitan-monolaurat, 20 Gewichtsteile Methanol und 50 Gew.-Teile Wasser werden zu einer Lösung verrührt, die 10 Gew.% des Wirkstoffs enthält. Durch Hinzufügen von weiterem Wasser können stärker verdünnte Lösungen hergestellt werden.
- 20 X. Zur Herstellung eines lösemittelhaltigen Holzschutzmittels mit 1 % Wirkstoff wird zunächst 1 Teil (Gewichtsteil) der Verbindung 17 unter leichtem Erwärmen in 55 Teilen einer aromatenreichen Benzinfraktion gelöst. Anschließend werden 10 Teile eines Alkydharzes zugefügt und bei Raumtemperatur mit Testbenzin auf 100 Teile ergänzt.
- 25 In entsprechender Weise können lösemittelhaltige Holzschutzmittel mit bis zu 5 Gew.% Wirkstoffgehalt hergestellt werden.
- 30

Die neuen Mittel können auch in Mischung mit anderen Wirkstoffen vorliegen, z.B. Herbiziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und Fungiziden oder auch mit Düngemitteln vermischt und ausgebracht werden. Beim Vermischen mit Fungiziden erhält man dabei in vielen Fällen eine Vergrößerung des Wirkungsspektrums. Bei einer Anzahl solcher Fungizidmischungen treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die Wirksamkeit des Kombinationsproduktes ist größer als die addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten.

35

40

Fungizide, die mit den neuen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:

Schwefel,

05 Dithiocarbamate und deren Derivate, wie

Ferridimethyldithiocarbamat

Zinkdimethyldithiocarbamat

Zinkethylenbisdithiocarbamat

Manganethylenbisdithiocarbamat

10 Mangan-Zink-ethylen-diamin-bis-dithiocarbamat

Tetramethylthiuramdisulfide

Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-ethylen-bis-dithiocarbamat)

Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)

Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)

15 N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid

Nitroderivate, wie

Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat

2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat

20 2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat

5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester,

heterocyclische Strukturen, wie

2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat

25 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin

O,O-Diethyl-phthalimidophosphonothioat

5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4- triazol)

2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon

2-Thio-1,3-dithio-(4,5,6)-chinoxalin

30 1-(Butylcarbamoyle)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester

2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol

2-(Furyl-(2)-benzimidazol

2-(Thiazolyl-(4)-benzimidazol

N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid

35 N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid

N-Trichlormethyl-phthalimid

N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid

5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol

2-Rhodanmethylthiobenzthiazol

40 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol

4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazolone

Pyridin-2-thio-1-oxid

8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz

- 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin
 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid
 2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid
 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid
 05 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid
 N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid
 2-Methyl-benzoesäure-anilid
 10 2-Jod-benzoesäure-anilid
 N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal
 Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid
 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan
 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze
 15 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze
 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin
 N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin
 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-triazol
 20 1[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1-H-1,2,4-triazol
 N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon
 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol
 25 α -(2-Chlorphenyl)- α -(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol
 5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin
 Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol
 1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
 1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol
 30
 sowie verschiedene Fungizide, wie
 Dodecylguanidinacetat
 3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutaramid
 Hexachlorbenzol
 35 DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,
 DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alaninmethylester
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton
 DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester
 5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin
 40 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion
 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin
 N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid.

Zur Vergrößerung des Wirkungsspektrums insbesondere zur Bekämpfung holzzerstörender bzw. holz- oder anstrichverfärbender Pilze können die Wirkstoffe mit folgenden Wirkstoffen kombiniert werden:

- 05 Organozinnverbindungen, wie Tributylzinnoxid und Tributylzinnbenzoat
Methylenbisthiocyanat
Alkyl-dimethyl-benzylammoniumchlorid
Cetyl-pyridiniumchlorid
Chlorierte Phenole, wie Tetra- und Pentachlorphenol
- 10 Tetrachlorisophthalsäure-dinitril
2-Halogenbenzoesäureanilid
N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid
N,N-Dimethyl-N'-phenyl-(N'-fluordichlormethylthio)-sulfamid
N-Phenyl-N,N'-dimethyl-N'-fluordichlormethyl-thiosulfonyl- diamid
- 15 Benzimidazol-2-carbaminsäure-methylester
2-Thiocyanomethyl-thiobenzothiazol
Kupfernaphtenat
Kupfer-8-oxychinolin
Alkali- und Metallsalze des N'-Hydroxy-N-cyclohexyl-diazeniumoxids.

20

Für die folgenden Versuche wurden bekannte fungizide Wirkstoffe zum Vergleich verwendet, nämlich als Vergleichsmittel A 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(imidazolyl)-ethan-1-ol, bekannt aus der französischen Patentschrift 2 249 616, als Vergleichsmittel B (2,4-Dichlorphenyl)-1,2,4-

- 25 -triazol-1-yl-methylketon und als Vergleichsmittel C tert.-Butyl-1,2,4-triazol-1-yl-methylketon, bekannt aus der DE-OS 24 31 407.

Versuch 1

Wirksamkeit gegen Weizenmehltau

30

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Jubilar" werden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthält, besprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Oidien (Sporen) des Weizenmehltaus

- 35 (Erysiphe graminis var. tritici) bestäubt. Die Versuchspflanzen werden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 75 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wird das Ausmaß der Mehлтаuentwicklung ermittelt.

- 40 Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß die neuen Wirkstoffe 1, 3, 6, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 28, 30 und 35 z.B. bei der Anwendung als 0,006 oder 0,0015 %ige Suspension eine bessere fungizide Wirkung (z.B. 90 %) zeigten als die bekannten Wirkstoffe A und C (z.B. 70 %).

Versuch 2

Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost

Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Jubilar" werden mit Sporen des Braunrostes (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach werden die Töpfe für 24 Stunden bei 20 bis 22°C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) gestellt. Während dieser Zeit keimen die Sporen aus und die Keimschläuche dringen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen werden anschließend mit wäßrigen Spritzbrühen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthalten, tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte aufgestellt. Nach 8 Tagen wird das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt.

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß die neuen Wirkstoffe 1, 6, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 28, 29, 30, 35, 37 und 38 z.B. bei der Anwendung als 0,025 oder 0,06 %ige Suspension eine bessere fungizide Wirkung (z.B. 97 %) zeigten als die bekannten Wirkstoffe A, B und C (z.B. 70 %).

Versuch 3

Wirksamkeit gegen *Botrytis cinerea* an Paprika

Paprikasämlinge der Sorte "Neusiedler Ideal Elite" werden, nachdem sich 4 bis 5 Blätter gut entwickelt haben, mit wäßrigen Suspensionen, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthalten, tropfnaß gespritzt. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidienaufschwemmung des Pilzes *Botrytis cinerea* besprüht und bei 22 bis 24°C in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit gestellt. Nach 5 Tagen hat sich die Krankheit auf den unbehandelten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die entstandenen Blattnekrosen den überwiegenden Teil der Blätter bedecken.

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß die neuen Wirkstoffe 6, 17, 19, 20, 22, 27, 29, 30, 31, 33, 38 und 42 z.B. bei der Anwendung als 0,05 %ige Suspension eine bessere fungizide Wirkung (z.B. 97 %) zeigten als die bekannten Wirkstoffe A, B und C (z.B. 70 %).

Versuch 4

Wirksamkeit gegen Gurkenmehltau

Blätter von in Töpfen gewachsenen Gurkenkeimlingen der Sorte "Chinesische Schlange" werden im Zweiblattstadium mit einer Sporensuspension des

- Gurkenmehltau (*Erysiphe cichoracearum*) besprüht. Nach etwa 20 Stunden werden die Versuchspflanzen mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthält, bis zur Tropfnässe besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden sie anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C und 70 bis 80 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Zur Beurteilung der Wirksamkeit der neuen Stoffe wird das Ausmaß der Pilzentwicklung nach 21 Tagen ermittelt.
- 10 Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß die neuen Wirkstoffe 3, 4, 19, 20, 21, 22, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 37, 38, 39 und 41 z.B. bei der Anwendung als 0,025 %ige Suspension eine sehr gute fungizide Wirkung (z.B. 97 %) hatten.

15 Versuch 5

Wirksamkeit gegen Moderfäule- und Schimmelpilze

- Die Wirkstoffe werden - in Aceton gelöst - in Mengen von 40 ppm einem verflüssigten 50 %igen Malzextraktagar zugesetzt. Der Agar wird in Petrischalen ausgegossen und nach dem Erstarren werden die fungizidhaltigen Nähragarplatten zentral mit dem Moderfäule und Stockflecken verursachenden Pilz *Chaetomium globosum* bzw. dem grünen Holzschimmel *Trichoderma viride* beimpft. Nach fünftägiger Bebrütung der Schalen bei 25°C wird die Entwicklung der Pilzkolonien auf dem Nährboden im Vergleich mit der Kontrolle (ohne Wirkstoff-Zusatz) beurteilt:
- 25

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß die neuen Wirkstoffe 19, 20, 21 und 22 z.B. bei der Anwendung von 40 ppm Wirkstoff im Nähragar eine sehr gute fungizide Wirkung (z.B. 97 %) hatten.

30

Versuch 6

Fungizide Wirksamkeit gegenüber holzerstörenden Pilzen

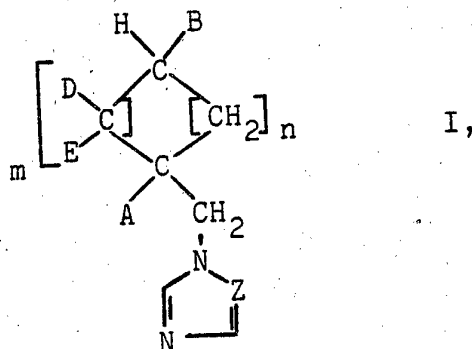
- Zur Ermittlung der fungiziden Wirksamkeit gegenüber den holzerstörenden Pilzen *Coniophora puteana* und *Polystictus versicolor* wurden Kiefernspint-holzklötzchen mit den Abmessungen 50 x 25 x 15 mm mit jeweils 100 g/m² Holzoberfläche öliger Holzschutzmittelzubereitungen, die 1 % Wirkstoff enthielten, bestrichen. Nach vierwöchiger Lagerung wurden die behandelten Klötzchen zusammen mit den unbehandelten in Glasschalen gelegt, die als Prüfpilz *Coniophora puteana* bzw. *Polystictus versicolor* auf einem Nähragar enthielten. Die Schalen wurden anschließend in einem Klimaraum bei einer Temperatur von 22°C und einer relativen Luftfeuchte von 70 % bebrütet. Nach dreimonatiger Versuchsdauer wurden die Klötzchen von anhaf-
- 35
- 40

tendem Pilzmycel befreit und getrocknet. Anschließend wurde das Ausmaß der Holzerstörung festgestellt.

Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß die neuen Wirkstoffe 17, 18, 19,
05 20, 21 und 22 z.B. bei der Anwendung als 1 %ige Zubereitung eine sehr gute fungizide Wirkung (z.B. 100 %) zeigten.

Erfindungsanspruch

Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem festen oder flüssigen Trägerstoff und einem Azolylmethylcycloalkan der Formel



15 in der

A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen, des gegebenenfalls durch Fluor substituiert sein kann, Naphthyl, Heteroaryl, Biphenyl oder Phenyl bedeuten, wobei der Phenylrest durch Halogen, Nitro, Alkyl, Alkoxy oder Halogen-

20 alkyl mit jeweils 1 - 4 C-Atomen, Phenoxy oder den Phenylsulfenylrest substituiert sein kann,

D und E gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder Halogen bedeuten

25

Z CH oder N bedeutet,

m 1, 2, 3, 4 und

n 0, 1, 2 sein kann,

sowie deren pflanzenverträgliche Säureadditionsalze und Metallkomplexe.

30